

wird. Hellgelbes Öl, das im Verlauf von 3 Tagen zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Schmp. 54°. Die Nitrosogruppe ist durch die Liebermannsche Reaktion nachweisbar.



Um zu Hexahydro-indoxylsäure-estern zu gelangen, löst man 1 g Hexahydro-phenylglycin-*o*-carbonsäure-diäthyl- oder -dimethylester in 8–10 ccm über Natrium getrocknetem Äther und fügt dazu eine warme Lösung von 0.17 g Natrium in 2 ccm absol. Alkohol (dem Ester entsprechend Äthyl- oder Methylalkohol). Das Gemisch wird 40 Min. gekocht, dann mit Wasser versetzt, die wäßrige Lösung abgetrennt und mit Salzsäure fast neutralisiert; durch Einleiten von Kohlensäure in die wäßrige Lösung wird der Äther-Rest verjagt und ein gelbes Öl ausgeschieden, das nach ungefähr 24 Stdn. krystallinisch erstarrt. In Wasser schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute nur 1–2%, da trotz sorgfältigstem Feuchtigkeits-Ausschluß der größte Teil zu Hexahydro-phenylglycin-*o*-carbonsäure verseift wird. Die Ausbeute kann etwas verbessert werden, wenn statt mit Natriumalkoholat-Lösung mit gekörntem Natrium gearbeitet wird. Schmp. des Äthylesters 95°, Schmp. des Methylesters 148°.

$C_{11}H_{17}O_3N$  (Hexahydro-indoxylsäure-äthylester).

Ber. C 62.5, H 8.1, N 6.6. Gef. C 62.9, H 7.8, N 6.5.

Mol.-Gew. in Campher<sup>5</sup>). Ber. 211. Gef. 211 oder 260.

$C_{10}H_{15}O_3N$  (Methylester).

Ber. N 7.2, Mol.-Gew.<sup>5</sup>) 197. Gef. N 7.3, Mol.-Gew. 201 oder 251.

Die alkohol. Lösung der Ester gibt mit Eisenchlorid eine grüne bis schwarzgrüne Färbung und Ausscheidung. Die Ester sind leicht löslich in kalter verd. Natronlauge; beim Kochen der alkalischen, zunächst farblosen Lösung färbt sich diese dunkelgelb bis orange. Aus dieser Lösung wird durch verd. Salzsäure ein Produkt gefällt, das erst ölig ist, dann scheinbar krystallin wird und sich beim Aufkochen mit der Salzsäure lichtgelb grünlich färbt. Durch Zusatz von Eisenchlorid tritt keine Farbänderung ein.

### 327. D. Vorländer und Karl Kunze:

#### Über Verbindungen des Cyclohexanons mit Benzaldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 15. Juli 1926.)

Bei der Reaktion von Benzaldehyd mit cyclischen Ketonen gelangt man je nach den Versuchsbedingungen zu 5 verschiedenartigen Produkten. Außer den charakteristischen farbigen Dibenzalverbindungen<sup>1)</sup> entstehen Anlagerungsprodukte von aldol-artigem Charakter<sup>2)</sup> und Mischungen derselben, so daß die Schmelzpunkte unscharf werden<sup>3)</sup>. Um die ungesättigten

<sup>5)</sup> Rast, B. 55, 105 [1922]; Jouniaux, C. 1912, II 505, 1913, I 411. Rast gibt als molekulare Konstante 40.0 an, Jouniaux 49.8; Landolt-Börnsteins Handbuch (5. Aufl.) verzeichnet die letztere Zahl. Die Bestimmung des Mol.-Gewichts ergibt danach entweder 211 oder 260 bzw. 201 oder 251.

<sup>1)</sup> Vorländer, B. 29, 1836 [1896], 30, 2261 [1897], 36, 1499 [1903].

<sup>2)</sup> Wallach, C. 1908, I 638. <sup>3)</sup> M. Kaufmann, B. 41, 3726 [1908].

Diaryliden-cycloketone zur Kennzeichnung von Ringketonen oder von aromatischen Aldehyden zu benutzen, müssen bestimmte Bedingungen innegehalten werden.

Auf Grund unserer Versuche entstehen:

1. aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. (bzw. überschüssigem) Cyclohexanon:
  - a) durch verdünnte wäßrige Alkalilauge (0.36 %): Monobenzal-cyclohexanon,  $C_6H_5 \cdot CH : C_6H_9O^4$ .
  - b) durch stark verdünnte wäßrige Alkalilauge (0.1 %): 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2),  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_9O^2$ .
  - c) mittels alkoholischer oder alkoholisch-wäßriger Alkalilauge Dibenzal-cyclohexanon,  $C_6H_5 \cdot CH : C_6H_9O : CH \cdot C_6H_5^4$ .
2. aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Cyclohexanon durch alkoholische oder alkoholisch-wäßrige Alkalilauge: Dibenzal-cyclohexanon.
3. aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Cyclohexanon:
  - a) durch verdünnte wäßrige Alkalilauge (0.38 %): 1,3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2),  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_9O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5^2$ .
  - b) mittels alkoholischer oder alkoholisch-wäßriger Alkalilauge Dibenzal-cyclohexanon.
4. aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Monobenzal-cyclohexanon:
  - a) durch wäßrige Alkalilauge (etwa 1 %): 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-3-benzal-cyclohexanon-(2),  $C_6H_5 \cdot CH : C_6H_7O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .
  - b) durch alkoholische Alkalilauge: Dibenzal-cyclohexanon.
5. aus 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2):
  - a) durch wäßrige Alkalilauge (0.35 %): 1,3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2).
  - b) durch alkoholische Alkalilauge: Dibenzal-cyclohexanon.
6. aus 1 Mol. 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) und 1 Mol. Cyclohexanon: durch wäßrige Alkalilauge (0.38 %): Monobenzal-cyclohexanon.
7. aus 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-3-benzal-cyclohexanon-(2):
  - a) durch wäßrige Alkalilauge (0.38 %) nicht angegriffen.
  - b) mittels alkoholischer Alkalilauge oder durch Essigsäure-anhydrid: Dibenzal-cyclohexanon.
8. aus 1,3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2):
  - a) durch wäßrige Alkalilauge (0.38 %) nicht angegriffen.
  - b) durch alkoholische Alkalilauge: Dibenzal-cyclohexanon.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung die Bedeutung des Alkohols bei der Kondensation. Will man daher die Bildung der Dibenzalverbindungen zum Nachweis von Ringketonen oder von Aldehyden anwenden, so ist darauf zu achten, daß die Kondensation bei Gegenwart von Methyl- oder Äthylalkohol ausgeführt wird, welche nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch in besonderer Weise (wohl durch Alkoholat-Bildung) als Spaltungs- und Kondensationsmittel wirksam sind. Daß die Anwesenheit von Alkohol die Entstehung von Dibenzal-aceton begünstigt, erwähnt schon Claisen<sup>5</sup>).

Die unter Nr. 1 a angegebene Reaktion eignet sich vorzüglich zur präparativen Darstellung des Monobenzal-cyclohexanons, da die Methode sowohl in der Ausbeute als auch in der Einfachheit dem Verfahren von Wallach und Mallison<sup>6</sup>), welche die Monobenzal-Verbindung aus

<sup>4</sup>) Wallach, B. 40, 71 [1907].

<sup>5</sup>) A. 223, 141 [1884]. — Straus und Caspari, B. 40, 2698 [1907]; Meyer, Dissertat., Halle 1908, S. 11; Hellthaler, A. 406, 164 (Anm.) [1914].

<sup>6</sup>) Mallison, Dissertat., Göttingen 1908.

1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) durch Wasser-Abspaltung mit Ameisensäure gewinnen, überlegen ist.

Läßt man auf 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) wäßrige Alkalilauge (Nr. 5a) von derselben Konzentration, wie sie zur Darstellung des Monobenzal-cyclohexanons benutzt wird, einwirken, so entsteht 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2). Die Alkalilauge wirkt demnach nicht nur kondensierend, sondern auch spaltend, und aus den Bruchstücken entsteht in diesem Falle 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2), welches gegen die Alkalilauge beständig ist (Nr. 8a). Auch ist nicht wahrscheinlich, daß 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) als Zwischenglied bei der Bildung des Monobenzal-cyclohexanons auftreten muß, denn sonst würde bei der eben erwähnten Spaltung durch Alkalilauge Monobenzal-cyclohexanon entstehen und nicht 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2).

Von Interesse ist noch die gemischte, bisher unbekannte Verbindung, das 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-3-benzal-cyclohexanon-(2) (Nr. 4a). Dieses ist schwach gelb gefärbt und wird durch wäßrige Alkalilauge ebensowenig angegriffen (Nr. 7a), wie das Dialdol (Nr. 8a). Durch alkoholische Alkalilauge dagegen werden beide glatt in Dibenzal-cyclohexanon übergeführt (Nr. 7b und 8b).

Mittelst des nun leicht zugänglichen Monobenzal-cyclohexanons wurde versucht, ein brückenringförmiges Hydro-resorcin aufzubauen, doch gelang dies ebensowenig wie beim Pulegon<sup>7)</sup>. Aus Natriummalonester und Monobenzal-cyclohexanon erhielten wir das normale Addukt, und aus diesem durch Verseifung und CO<sub>2</sub>-Abspaltung die Monocarbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH.

Wir versuchten, auch den Äthylester dieser Säure in Benzol-Lösung mit Natriumdraht in ein brückenringförmiges Hydro-resorcin zu verwandeln, doch entstand dabei ein Öl, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Ob dessen Färbung mit Eisenchlorid von einem beigemischten Hydro-resorcin herrührt, ist ungewiß.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2).

1000 ccm Wasser, 15 g Cyclohexanon (2 Mol.), 7,5 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 10 g Natronlauge (10%) werden 2 Tage geschüttelt. Nach 6–8-tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen weißen Krystallflocken abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert. Das wäßrige Filtrat enthält noch die Hälfte des angewandten Ketons; durch Zusatz von 3,5 g Benzaldehyd kann weiteres 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) abgeschieden werden; Ausbeute fast quantitativ. Das Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; Schmp. 101–102°.

Durch stärkere wäßrige Natronlauge wird die Verbindung in 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) übergeführt. 7,5 g 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) in 100 ccm Wasser und 3,8 g Natronlauge (10%) bleiben 3 Wochen unter häufigem Umschütteln stehen; das aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt hat den Schmp. 164–165° des 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanons-(2). Setzt man bei diesem Versuch 1 Mol. Cyclohexanon (3,6 g) zu, so hat sich nach 4-wöchigem Stehen ein gelbes Öl aus-

<sup>7)</sup> Vorländer, A. 345, 187 [1906].

geschieden, das im Vakuum fraktioniert wird. Erhalten 3.5 g Monobenzal-cyclohexanon vom Schmp. 53—54°.

Die Lösung von 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) in Alkohol scheidet auf Zusatz einiger Tropfen 10-proz. Natronlauge bald gelbe Krystalle von Dibenzal-cyclohexanon ab. Schmp. 117—118°.

Acetylierung: 3 g 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) und 40 ccm Essigsäure-anhydrid werden 8—10 Stdn. auf 80—90° erhitzt; die dunkelrote Reaktionsflüssigkeit gießt man in eine schwache Soda-Lösung. Nachdem sich das Essigsäure-anhydrid gelöst hat, bleiben Krystalle zurück, die aus 50-proz. Weingeist umkrystallisiert werden. Weißer, krystalliner Körper; Schmp. 69—70° (korr. 70.4—71.1°). Mit konz. Schwefelsäure tritt noch deutlich eine gelborange Färbung auf.

$C_{16}H_{18}O_3$ . Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 72.5, 72.7, H 7.5, 7.6.

Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure bildet sich unter Wasser-Abspaltung Monobenzal-cyclohexanon. Zu 3 g 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) werden 25 ccm Essigsäure-anhydrid und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 8-tägigem Stehen wird das dunkelbraune Reaktionsprodukt in viel Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Das erhaltene, dicke, rotbraune Öl wird im Vakuum fraktioniert; zwischen 175—190° geht ein gelbes Öl über, aus welchem sich beim Kühlen Krystalle von Monobenzal-cyclohexanon abscheiden.

Die Wasser-Abspaltung kann auch durch Ameisensäure erfolgen. 6 g 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) und 30 g Ameisensäure (100%) werden 2 Stdn. gekocht. Das entstandene Monobenzal-cyclohexanon wird durch Vakuum-Destillation gereinigt. Erhalten 3 g Keton.

### 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2).

5 g Cyclohexanon (1 Mol.), 10 g Benzaldehyd (2 Mol.), 200 g Wasser und 7.5 g Natronlauge (10%) werden 10 Tage geschüttelt, der gebildete Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 7 g 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2), Schmp. 164 bis 165°. Die Verbindung (2 g) wird durch wäßrige Natronlauge (50 g Wasser und 0.19 g NaOH) selbst bei mehrwöchiger Einwirkung nicht angegriffen. Die alkohol. Lösung dagegen scheidet auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge (10%) gelbe Krystalle von Dibenzal-cyclohexanon aus.

### 1-Benzal-cyclohexanon-(2).

30 g Cyclohexanon (2 Mol.) und 15 g Benzaldehyd (1 Mol.) werden mit 2500 ccm Wasser und 90 g einer 10-proz. Natronlauge versetzt. Nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln scheidet sich allmählich ein dickes, gelbes Öl aus, das im Vakuum destilliert wird. Bei 20 mm Druck geht die Monobenzal-Verbindung zwischen 180—190° als hellgelbes Öl über, das beim Abkühlen zu langen, schwach gelben Nadeln erstarrt<sup>8)</sup>; Schmp. 54° (korr. 54.6°). Erhalten etwa 20 g 1-Benzal-cyclohexanon-(2). Da ein Mol. Cyclohexanon unangegriffen zurückbleibt, kann man zu der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit nochmals die berechnete Menge Benzaldehyd hinzugeben, um eine weitere Menge der Benzal-Verbindung zu gewinnen.

<sup>8)</sup> Der früher (B. 29, 1838 [1896]) angegebene Schmp. 68° wurde nicht erreicht.

Durch Kondensation von 1 Mol. Monobenzal-cyclohexanon mit 1 Mol. Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung erhält man Dibenzal-cyclohexanon.

Hydrochlorid: Über Monobenzal-cyclohexanon wird 1 Stde. getrockneter Chlorwasserstoff geleitet. Die gelblichen Krystalle des Ketons färben sich dunkelrot. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser hat der halogen-haltige Körper den unscharfen Schmp. 80–85° (korr. 81–86°). (Gef. HCl 12,7, 12,4.) Beim Umkrystallisieren war die rote Farbe in gelb übergegangen. Wahrscheinlich hatte ursprünglich A- und B-Hydrochlorid vorgelegen; das A-Produkt war aber durch die Behandlung mit Wasser gespalten worden, so daß nach dem Umkrystallisieren ein Gemisch von Keton und B-Hydrochlorid vorlag.

Bei der Einwirkung von Brom auf Monobenzal-cyclohexanon entwickelt sich bald Bromwasserstoff. Das entstandene Produkt krystallisiert nicht gut.

#### 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-3-benzal-cyclohexanon-(2).

1,8 g Monobenzal-cyclohexanon (1 Mol.), 1 g Benzaldehyd (1 Mol.), 80 g Wasser und 10 g Natronlauge (10%) werden 2 Tage geschüttelt. Nach eintägigem Stehen hat sich ein Niederschlag ausgeschieden, der mit Wasser gewaschen und aus absol. Alkohol umkrystallisiert wird; erhalten 2,4 g. Der schwach gelb gefärbte Körper ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmp. 100–101° (korr. 102–103°).

$C_{20}H_{20}O_2$ . Ber. C 82,1, H 6,9. Gef. C 81,9, 81,7, H 6,9, 6,9.

Verd. wäßrige Natronlauge wirkt auf 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-3-benzal-cyclohexanon-(2) nicht ein. 2,5 g der Verbindung in 50 ccm Wasser und 1,9 g Natronlauge (10%) waren nach 3 Wochen unverändert. Die Lösung in Alkohol dagegen scheidet auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge (10%) bald gelbe Krystalle von Dibenzal-cyclohexanon ab. Schmp. 117–118°. Essigsäure-anhydrid wirkt bei Zimmer-Temperatur ebenfalls in 1–2 Tagen unter Bildung von Dibenzal-cyclohexanon ein.

#### Nachweis und Bestimmung von Ringketonen.

Da die Bildung der Dibenzalverbindungen in alkohol. Lösung erfolgt, bestimmten wir die Löslichkeit des Dibenzal-cyclohexanons (bei etwa 18°) in Alkohol verschiedener Konzentrationen:

Konzentration des Alkohols ....	48 %	58 %	73 %	86 %	96 %
In 100 ccm gelöstes Dibenzal-cyclohexanon .....	0.036 g	0.050 g	0.070 g	0.169 g	0.294 g

Zu quantitativen Kondensationsversuchen benützten wir etwa 50-proz. Alkohol. In 10 ccm des Alkohols wurde 1 g Cyclohexanon (1 Mol.) gelöst, dazu 4 ccm einer 10-proz. Natronlauge gegeben und durch Zusatz von absol. Alkohol die Konzentration wieder auf 50% gebracht. Hierzu kam Benzaldehyd in verschiedenen Mengen. Nach 1 Stde. wurde das von etwas Öl durchsetzte Dibenzal-cyclohexanon durch ein gewogenes Filter filtriert, mit 50-proz. Alkohol gewaschen, bei 80° getrocknet und gewogen. Da durch die Löslichkeit in Alkohol etwas Dibenzal-cyclohexanon der Wägung entgangen ist, wird die Wägung auf Grund obiger Tabelle korrigiert. Theoretisch könnten aus 1 g Cyclohexanon 2,795 g Dibenzal-cyclohexanon entstehen.

Angewandter Benzaldehyd	Dibenzal-cyclohexanon erhalten g	korrigiert g	Ausbeute %
2.0 Mol.	2.3504	2.3654	84.6
2.2 „	2.5088	2.5238	90.3
2.4 „	2.5544	2.5694	91.4
2.6 „	2.3854	2.4004	85.9
3.0 „	2.3554	2.3704	84.8

Bei der Anwendung von 2.4 Mol. Benzaldehyd war die Abscheidung des Dibenzal-cyclohexanons am größten. Wir versuchten, sie nun durch Änderung der Natronlauge-Konzentration zu verbessern.

Konzentration der Natronlauge %	Dibenzal-cyclohexanon g	korrigiert g	Ausbeute %
10	2.6446	2.6596	95.2
15	2.7094, 2.7034	2.7244, 2.7184	97.5, 97.2
20	2.6820	2.6970	96.5
25	2.5100	2.5250	90.3

Auch unter den günstigsten Bedingungen ist die Abscheidung des Dibenzal-cyclohexanons nicht vollständig. Ist das Cyclohexanon durch größere Mengen anderer Bestandteile, z. B. Cyclohexanol, verunreinigt, so wird dadurch die Ausbeute herabgesetzt, da die beigemischten Öle die Löslichkeit der Dibenzalverbindung erhöhen.

Die gleichen Untersuchungen stellten wir beim Cyclopentanon an. Je 1 g Cyclopentanon (1 Mol.) wurde in etwa 50-proz. Alkohol durch 15-proz. Natronlauge mit wechselnden Mengen Benzaldehyd kondensiert.

Angewandter Benzaldehyd	Dibenzal-cyclopentanon g	Ausbeute %
2 Mol.	2.9098	93.7
2.2 „	2.9306	94.7
2.4 „	2.9512	95.4
2.6 „	2.9228	94.5
3.0 „	2.8556	92.3

Auch hier führt die Anwendung von 2.4 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Cycloketon zum besten Resultat.

In neuerer Zeit haben wir sowohl zu qualitativen als auch quantitativen Bestimmungen mit bestem Erfolg Anisaldehyd oder Zimtaldehyd angewendet. Besonders der Anisaldehyd ist zum Nachweis der Ringketone geeignet, da die Dianisalverbindungen in sehr charakteristischer Weise krystallinisch-flüssig sind<sup>9)</sup>. So gelang es leicht, Cyclopentanon im Braunkohlen-Benzin und in den Schweißgasen nachzuweisen und zu bestimmen.

<sup>9)</sup> Vorländer, B. 54, 2261 [1921].

Einwirkung von Natrium-malonester auf  
1-Benzal-cyclohexanon-(2).

Zur Darstellung eines Anlagerungsproduktes von Malonester an Monobenzal-cyclohexanon werden zu einer Suspension von Natrium-malonester (aus 15 g Ester und 2 g Natrium) in Benzol oder Äther 15 g des Ketons gegeben. Nach 2-tägigem Stehen hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet, die mit verdünnter Säure, dann mit Wasser geschüttelt wird. Das Anlagerungsprodukt des Esters ist ein zähes, schwach gelbes Öl, das nicht krystallisiert. Erhalten 22 g. Aus diesem erhält man ein Diamid, wenn man die Lösung des Öls in Alkohol mit konz. Ammoniak versetzt; nach 3-tägigem Stehen wird mit Wasser verdünnt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus; umkrystallisiert aus 50-proz. Alkohol, Schmp. 164—165° (korr. 169—170°).

$C_{16}H_{20}O_3N_2$ . Ber. C 66.6, H 7.0, N 9.7. Gef. C 66.5, 66.5, H 7.4, 7.2, N 9.0, 9.5.

Die Verseifung des Esters erfolgt, indem man 22 g entweder mit der vierfachen Menge 10-proz. alkohol. Kalis mehrere Tage stehen läßt oder mit einer 10-proz. wäßrigen Soda-Lösung 6—8 Stdn. kocht. Beim Ansäuern fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert wird; erhalten 15 g. In organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmp. 134—136° (korr. 137—139°) unt. Zers. Durch die Äquivalentgewichts-Bestimmung als zweibasische Säure charakterisiert.

$C_{16}H_{18}O_5$ . Ber. C 66.2, H 6.3, Äquiv.-Gew. 145.  
Gef. „ 65.4, 65.9, „ 6.9, 6.6, „ 150.6.

Durch Abspaltung von Kohlensäure gelangt man zur Monocarbonsäure. 15 g der Säure werden im Schwefelsäure-Bad so lange auf 140° erhitzt, bis kein  $CO_2$  mehr entwickelt wird. Es bleibt ein dickes, dunkelbraunes Öl zurück, das in heißem Alkohol aufgenommen wird; beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus; weiße Nadeln aus Alkohol; erhalten 9 g. In kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser und Alkali löslich. Schmp. 124—125° (korr. 127—128°). Durch die Äquivalentgewichts-Bestimmung als einbasische Säure gekennzeichnet.

$C_{16}H_{18}O_3$ . Ber. C 73.1, H 7.4, Äquiv.-Gew. 246.  
Gef. „ 72.5, 72.9, „ 7.4, 7.4, „ 249, 253.

Das Anhydrid der Monocarbonsäure erhält man durch 6-stdg. Kochen mit der 4—5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid; die Reaktionsflüssigkeit wird in Soda-Lösung gegossen und ausgeäthert. Dunkelgelbes Öl, das beim Erwärmen mit Alkali langsam die Säure zurückbildet. Schmp. 124—125°.

Den Methylester der Monocarbonsäure erhält man durch 8-stdg. Kochen von 20 g Säure mit 100 g absol. Methylalkohol und 5 g konz. Schwefelsäure. Mit Wasser verdünnt und nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Soda neutralisiert, wobei sich der Ester krystallinisch abscheidet; aus Methylalkohol weiße Nadeln; erhalten 14.7 g. Schmp. 94—95° (korr. 96—97°). Der Äthylester wird ebenso dargestellt (9 g Säure, 50 ccm Alkohol und 4 g konz. Schwefelsäure). Der Ester scheidet sich als zähes Öl aus, das aus seiner trocknen ätherischen Lösung in langen Nadeln krystallisiert. Aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert; erhalten 7 g. Schmp. 73—74° (korr. 74 bis 75°). Die Ester sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie geben keine Eisenchlorid-Reaktion.

Methylester:  $C_{16}H_{20}O_3$ . Ber. C 73.8, H 7.7. Gef. C 73.6, H 7.5.

Äthylester:  $C_{17}H_{22}O_3$ . Ber. C 74.4, H 8.1. Gef. C 73.7, 74.2, H 8.3, 8.2.

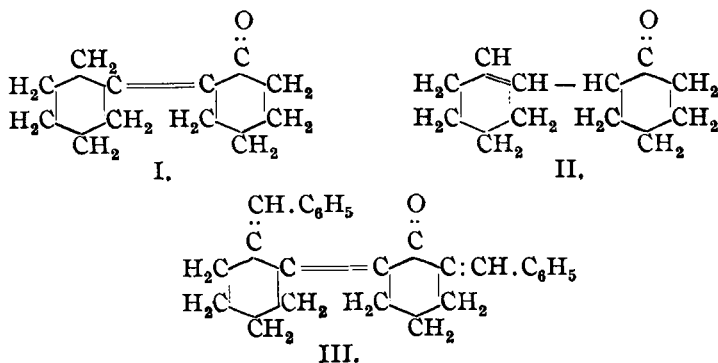
Aus den Estern könnte mit Natrium ein brückenringförmiges Hydro-resorcin entstehen, doch wurde aus dem Methylester nur die freie Säure erhalten. 2.4 g Äthylester in 40 g über Natrium getrockneten Benzol gelöst, dazu 0,2 g Natrium in Draht- oder Scheibenform. Nach kurzem Aufkochen schied sich ein dicker Brei aus; dann wurde mit Wasser versetzt, angesäuert, mit Wasser gewaschen und ausgeäthert. Man erhält ein dickes, gelbes Öl, das nicht krystallisiert. Mit Eisenchlorid tritt eine blauviolette Färbung ein. Die Kondensation durch pulverisiertes, alkohol-freies Natriumäthylat in absol.-ätherischer Lösung führte zum gleichen Produkt. Anilin, Phenyl-hydrazin und Semicarbazid gaben keine krystallisierenden Abkömmlinge. Durch Kochen mit Natronlauge geht das Öl in Lösung, und beim Ansäuern fällt die Monocarbonsäure aus; Schmp. 124—125°.

### 328. Karl Kunze: Über das Cyclohexyliden-cyclohexanon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 15. Juli 1926.)

Die Verbindung entsteht nach Wallach<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cyclohexanon. Ich erhielt sie auch mittelst Chlorzink neben Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon und dem Dodekacyhydro-triphenylen von Mannich<sup>2)</sup>. Um eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln I und II herbeizuführen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer aromatische Aldehyde bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge einwirken lassen und Diaryliden-Verbindungen erhalten. Ist die Konstitution des Ketons, wie man nach seiner Bildungsweise annehmen sollte, die durch die Formel I bezeichnete,



so ist die Voraussetzung zur Bildung von Diaryliden-Derivaten der Formel III gegeben. Die reaktive Wirkung des Carbonyls könnte nach Formel I über die C:C-Doppelbindung hin zum  $CH_2$  fortgeleitet und durch den Ring verstärkt worden sein, wie in anderen ähnlichen Fällen. Doch ist ungewiß, ob eine Verschiebung der Doppelbindung von II zu I ursprünglich bei der Bildung des Ringketons, oder später unter dem Einfluß der Alkalilauge, erfolgt ist.

In alkoholisch-alkalischer Lösung addiert das Cyclohexyliden-cyclohexanon 1 Mol. Alkohol, mit Chlor- und Bromwasserstoff bildet es ein Hydrochlorid und Hydrobromid, beide farblose Addukte der Art B.

<sup>1)</sup> B. 29, 2965 [1896], 40, 70 [1907].

<sup>2)</sup> B. 40, 153 [1907].